

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-275076

(43)Date of publication of application : 22.10.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

C23C 16/28

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 04-066404

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1992

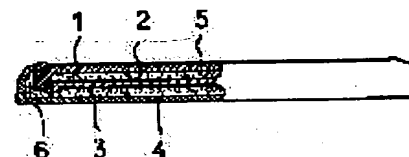
(72)Inventor : TATSUMI KUNIAKI
SAKABE HIKARI
HIGUCHI SHUNICHI
MABUCHI AKIHIRO
NAKAGAWA YOSHITERU

(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new negative electrode active substance capable of remarkably improving characteristics of a lithium secondary battery by coating the surface of a negative electrode carbon material with an amorphous carbon thin film.

CONSTITUTION: A lithium secondary battery consists of a positive electrode body 1 of an electrolytic manganese dioxide, a separator 2 made of a polypropylene nonwoven cloth, a negative electrode body 3, an electrolyte of propylene carbonate in which one mol/litter of LiClO_4 is dissolved, a case 4, a sealing plate 5, and an insulating packing 6. The negative electrode body 3 is produced as follows: After 99 parts by weight of milled (0.1mm) of a graphitized carbon fiber is uniformly mixed and agitated in a liquid phase with one part by weight of dispersion of PTFE, it is dried into a paste-like state, Three milligrams of the obtained negative electrode substance are press-fitted to a nickel mesh so as to produce a negative electrode body 3 followed by vacuum drying, and subsequently accommodated in an image furnace of an infrared system, then a benzene vapor is fed so as to form an amorphous thin film of a decomposed carbon on the surface of the negative electrode body 3, resulting in the formation of the negative electrode body 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.03.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.02.1996

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-275076

(43)公開日 平成5年(1993)10月22日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
C 2 3 C 16/28		7325-4K		
H 0 1 M 4/58				
10/40	Z			

審査請求 有 請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-66404
(22)出願日 平成4年(1992)3月24日

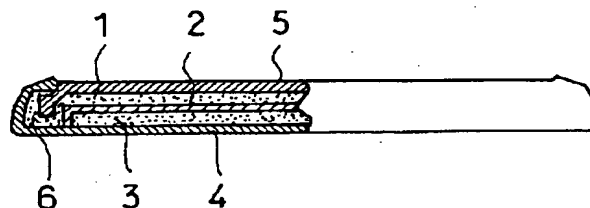
(71)出願人 000001144
工業技術院長
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(74)上記1名の指定代理人 工業技術院 大阪工業技術
試験所長 (外1名)
(71)出願人 000000284
大阪瓦斯株式会社
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(74)上記1名の代理人 弁理士 三枝 英二
(72)発明者 辰巳 国昭
大阪府池田市神田4丁目12-16
(72)発明者 栄部 比夏里
大阪府箕面市箕面6丁目6-45-202
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用負極

(57)【要約】

【目的】リチウム二次電池の特性を大幅に改善し得る新しい負極活物質を提供することを主な目的とする。

【構成】負極の構成要素として用いられるカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングしたリチウム二次電池用の負極、およびカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングした材料を負極の構成要素とするリチウム二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】負極の構成要素として用いられるカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングしたリチウム二次電池用の負極。

【請求項2】アモルファス炭素の薄膜をCVD法により形成してなる請求項1に記載のリチウム二次電池用の負極。

【請求項3】カーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングした材料を負極の構成要素とするリチウム二次電池。

【請求項4】アモルファス炭素の薄膜をCVD法により形成してなる請求項3に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エネルギー密度、放電特性、サイクル特性などに優れたリチウム二次電池およびそれに用いる負極用材料に関する。

【0002】

【従来技術】負極活物質としてリチウムを使用し、正極活物質として金属カルコゲン化物或いは金属酸化物を使用し、電解液として非プロトン性有機溶媒に種々の塩を溶解させた溶液を使用する、いわゆるリチウム二次電池は、高エネルギー密度型二次電池として注目され、盛んに研究されている。

【0003】従来のリチウム電池では、負極活物質としてのリチウムは、箔状の単体で用いられることが多く、充放電を繰り返すと、樹枝状リチウムが析出して両極が短絡するため、充放電のサイクル寿命が短いという欠点を有する。

【0004】樹枝状リチウムの析出を防止するために、負極活物質としてアルミニウム或いは鉛、カドミウムおよびインジウムを含む可蝕性合金を使用して、充電時にリチウムを合金として析出させ、放電時にこの合金からリチウムを溶解させる方法が提案されている（米国特許4002492号参照）。しかしながら、このような方法によれば、樹枝状リチウムの析出は抑止できるものの、電池のエネルギー密度が低下する。

【0005】さらに、放電容量を向上させるために、カーボン材にリチウムを担持させることが試みられている。例えば、繊維状乃至粉末状のカーボン材にリチウムを担持させることが提案されている（特開昭63-114056号公報、特開昭62-268056号公報参照）。しかしながら、カーボン材をリチウムの担持体として使用するリチウム二次電池においても、有機溶媒として溶媒和する力の大きなものを使用する場合には、溶媒和された状態でリチウムイオンがカーボン層間にインターカレートする（コインターカレーション）という問題が生ずる。その結果、カーボン層が損傷を受けたり、破壊されたりして、電池のサイクル特性の急速な劣化を引き起こす。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、リチウム二次電池の特性を大幅に改善し得る新しい負極活物質を提供することを主な目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、リチウム二次電池において負極の構成要素として使用されるカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングすることにより、カーボン層間へのインターカレーションが防止され、その目的を達成し得ることを見出した。

【0008】即ち、本発明は、下記のリチウム二次電池およびその負極材料を提供するものである：

1. 負極の構成要素として用いられるカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングしたリチウム二次電池用の負極。

【0009】2. アモルファス炭素の薄膜をCVD法により形成してなる上記項1に記載のリチウム二次電池用の負極。

30 【0010】3. カーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングした材料を負極の構成要素とするリチウム二次電池。

【0011】4. アモルファス炭素の薄膜をCVD法により形成してなる上記項3に記載のリチウム二次電池。

【0012】本発明において、負極の基本構成要素として用いられるカーボン材の由来（ピッチ系、石油系、PAN系など）、種類（炭素繊維、黒鉛化炭素繊維など）、形態（粉末、繊維状、ペレット、電極などの成形体など）などは、特に制限されない。

30 【0013】本発明においては、上記のカーボン材の表面にアモルファス炭素の薄膜を形成する。アモルファス炭素薄膜は、リチウムのインターカレーション反応を起こさないでリチウムを吸着するか、或いはインターカレーションしてもコインターカレーションしないという性質を具備している。その結果、このアモルファス炭素薄膜を通り抜ける際にリチウムイオンに溶媒和していた溶媒が脱離するので、溶媒和された状態でリチウムイオンがカーボン層にインターカレーション（コインターカレーション）しなくなり、その結果、カーボン層が損傷されたり、破壊されたりして、電池のサイクル特性が急速に劣化することが回避される。また、形成された炭素隔膜自体も、リチウムを吸蔵することができるので、単位当たりの放電容量は、炭素以外の薄膜を使用する場合に比して、増加する。

【0014】薄膜を形成する手法は、この様なアモルファス炭素が形成される限り、限定されるものではないが、CVD法、液相反応法などが例示される。

【0015】薄膜の厚さは、特に限定されるものではないが、通常0.01～10μm程度である。

50 【0016】本発明によるアモルファス炭素薄膜を形成

されたカーボン材は、常法に従ってリチウムを付与され、リチウム二次電池の負極活物質として使用される。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、負極活物質のカーボン層の損傷、破壊などによりリチウム二次電池のサイクル特性が急速に劣化することが抑制される。また、エネルギー密度を高めることができるので、負極活物質の単位当たりの放電容量は、アモルファス炭素以外の薄膜を使用する場合に比して、増加する。

【0018】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の特徴とすることをより一層明確にする。

【0019】実施例1

負極の作製

黒鉛化炭素繊維（SG-241、（株）ドナック製）のミルド（0.1mm）99重量部とPTFEのディスパージョン（D-1、ダイキン工業（株）製）1重量部（固形分として）とを液相で均一に混合攪拌した後、乾燥させ、ペースト状とした。この様にして得られた負極物質3mgをニッケルメッシュに圧着して、負極体を作製し、200℃で6時間真空乾燥した。

【0020】次いで、上記で得られた負極体を赤外線加熱方式のイメージ炉に収容し、1000℃でアルゴンベースとするベンゼン蒸気を送給して、負極体表面に熱分解炭素のアモルファス薄膜を生成させた。

【0021】得られた負極体を作用極とし、対極および*

*参照極にリチウム金属を用いて、電位が0Vとなるまで負極体にリチウムを吸蔵させた。この操作における条件（電解液、電流密度など）は、以後行なう電池特性の測定条件と同様にした。

【0022】電池の作製

次いで、下記の構成材料を使用して、図1に断面図として示すリチウム二次電池を作製した。

【0023】正極体1…電解二酸化マンガン

セパレータ2…ポリプロピレン不織布

10 負極体3…上記で得られたもの

電解液… LiClO_4 を1モル/lの濃度で溶解させたプロピレンカーボネート

図1において、リチウム二次電池は、上記以外の構成部品として、電池は、ケース4、封口板5、絶縁パッキング6を備えている。

【0024】電池特性の測定

上記で得られたリチウム二次電池の放電特性を調べるために50mA/g（負極カーボン基準）の定電流条件下で充放電を行なった。放電容量は、電池電圧が2.0Vに低下するまでの容量とした。

【0025】なお、対照として、アモルファス炭素薄膜を形成しない黒鉛化炭素繊維（上記と同様のもの）を使用する負極体を用いた従来型のリチウム二次電池のついても、同一条件下に電池特性の測定を行なった。

【0026】結果は、表1に示す通りである。

【0027】

表 1

放 電 容 量 (Ah/kg)	
1サイクル	10サイクル
220	215
210	155

【符号の説明】

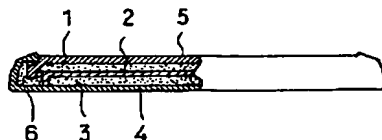
- 1…正極
- 2…セパレータ
- 3…負極
- 4…ケース
- 5…封口板
- 6…絶縁パッキング

表1に示す結果から明らかな様に、本発明によるリチウム二次電池は、従来のリチウム二次電池に比して、コインターカレーションによるものと推測されるサイクル劣化が殆ど認められない。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1で得られた本発明のリチウム二次電池の断面図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 樋口 俊一
大阪府箕面市牧落5丁目8番2-212

(72)発明者 馬淵 昭弘
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 中川 喜照
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内